

2. W 2608-01

PHENOLIC THREE-CORE BODY COMPOSITION AND DEVELOPER COMPOSED OF THE COMPOSITION USED FOR HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2001096926
Publication date: 2001-04-10
Inventor: KOZUTSUMI TOSHIHIKO
Applicant: SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD
Classification:
- international: B41M5/30; C07C37/20; C07C39/15
- european:
Application number: JP19990282372 19991004
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001096926**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phenolic three-core body composition of superior whiteness, water resistance and stability with time and also of high coloring capability and useful as a developer for a heat-sensitive recording material and also provide a new developer used for a heat-sensitive recording material.

SOLUTION: A phenol family three-core body composition of 150-200 deg.C melting point is formed of two kinds or more phenol trinuclear mixed together and provided with the 95% or more purity and the 200 deg.C or higher melting point, and is manufactured by reacting a 2, 6-dimethyl-p-substituted phenol and a p-substituted phenol having at least one non-substituted O-digit, and a developer used for a heat-sensitive recording material is formed of the above composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-96926

(P2001-96926A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51) Int.Cl.⁷
 B41M 5/30
 C07C 37/20
 39/15

識別記号

F I
 C07C 37/20
 39/15
 B41M 5/18

マークコード (参考)
 2H026
 4H006
 108

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-282372

(22)出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 小堤 利彦

群馬県伊勢崎市馬見塚町3277

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

F ターム(参考) 2H026 AA07 BB35

4H006 AA01 AA02 AA03 AB76 AC25

AC42 AD15 BA28 BA37 BA66

BB16 BC10 BJ50 BN30 FC52

FE13

(54)【発明の名称】フェノール系三核体組成物及びそれからなる感熱記録材料用顔色剤

(57)【要約】

【課題】白色性、耐水性、経時安定性に優れると共に、高い発色能力を有し、感熱記録材料用顔色剤として有用なフェノール系三核体組成物、及び新規な感熱記録材料用顔色剤を提供すること。

【解決手段】2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールと少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールとを反応させて得られる純度が95%以上で且つ融点が200℃を超えるフェノール三核体を二種以上混合してなり、融点が150~200℃であるフェノール系三核体組成物、及びこの組成物からなる感熱記録材料用顔色剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールと少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールとを反応させて得られる純度が95%以上で且つ融点が200℃を超えるフェノール三核体を二種以上混合してなり、融点が150~200℃であることを特徴とするフェノール系三核体組成物。

【請求項2】 フェノール三核体が、2, 6-ビス[[(2-ヒドロキシ-5-メチフェニル)メチル]-4-メチルフェノールと2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノールとの二種である請求項1記載のフェノール系三核体組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のフェノール系三核体組成物からなる感熱記録材料用顔色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フェノール系三核体組成物及びそれからなる感熱記録材料用顔色剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、純度と融点とが制御されたフェノール三核体を二種以上混合してなり、かつ融点が150~200℃の範囲にあって、特に感熱記録材料用顔色剤として有用なフェノール系三核体組成物、及びこのフェノール系三核体組成物からなる発色性に優れた感熱記録材料用顔色剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フェノール系多核体は、例えばエポキシ樹脂の原料やエポキシ樹脂の硬化剤、感熱記録材料用顔色剤、感光性材料の基剤、酸化防止剤、殺菌・防かび剤などとして用いられる有用な化合物であることが知られている。ところで、感熱記録材料は、一般的に、ロイコ染料とフェノール系物質などの顔色剤とを、それぞれ別個に微粒子状に分散化したのち混合し、これに結合剤、増感剤、充填剤、滑剤などの添加剤を加えて得られた塗工液を、紙、フィルム、合成紙などに塗工し、感熱発色層を設けたものである。そして、加熱により、顔色剤又は顔色剤とロイコ染料とが溶融し、両者が接触して生じる化学反応によって発色記録を得るものである。

【0003】 この感熱記録材料の発色のためには、一般にサーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンターなどが用いられる。このような感熱記録材料は、例えばファクシミリ分野、コンピューターのアウトプット、電卓などのプリンターフィールド、医療計測用のレコーダー分野、自動券売機分野、感熱記録型ラベル分野などに広く用いられている。上記感熱記録材料に用いられる顔色剤に対しては、例えば(1)約150~200℃の範囲に融点を有し、しかもその融点がシャープであること、(2)白色性に優れていること、(3)昇華性がないこと、(4)高い発色能力を有すること、(5)経時安定性が良好であること、(6)耐水性に優れること、(7)人体や環

境に対する影響が少ないと、(8)安価であることなどが要求される。

【0004】 このような顔色剤としては、これまで様々なフェノール系物質が開発されており、そして、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を始め、4, 4'-シクロヘシリデンジフェノール、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、p-ヒドロキシ安息香酸エステルなどが、実用的に用いられている。しかしながら、ビスフェノールAは、大量に工業生産され安価であり、顔色剤として貢用されているが、耐水性が必ずしも充分ではなく、また、最近ではホルモン擾乱物質として環境汚染をもたらす疑いがもたれており、早急な代替物質への変換が求められている。また、他のフェノール系物質も、経時安定性が悪くて、保存中に発色したり、耐水性が不充分であったり、色むらが生じたり、あるいは製造コストが高くつくなどの問題を有し、必ずしも充分に満足しうるものではない。最近、新規なフェノール三核体として、2, 6-ビス

[4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル]メチル]-4-メチルフェノールが開示(特開平9-278695号公報)され、その用途の一つとして感熱記録材料が挙げられている。しかしながら、このものは融点が211℃と高く、顔色剤としては使用しにくい。

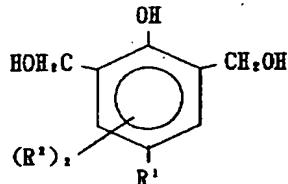
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、前記の顔色剤に対する要求特性を満足し、感熱記録材料用顔色剤として有用なフェノール系多核体を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、感熱記録材料用顔色剤として有用なフェノール系多核体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールと少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールとを反応させて得られる純度が95%以上で且つ融点が200℃を超えるフェノール三核体を二種以上混合してなり、融点が150~200℃であることを特徴とするフェノール系三核体組成物及びこのフェノール系三核体組成物からなる感熱記録材料用顔色剤を提供するものである。

【発明の実施の態様】本発明のフェノール系三核体組成物に使用するフェノール三核体の原料としては、(A) 2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールと、(B) 少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールとが用いられる。上記(A)成分の2, 6-ジメチ



【0009】(式中、R'はハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシル基、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシル基を示し、2つのR'は互いに同一でも、異なっていてもよい。)で表される化合物を挙げることができる。

【0010】上記一般式(I)において、R'のうちハロゲン原子としては、塩素原子やフッ素原子などが、炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が、炭素数1~4のアルコキシル基としては、メトキシ基、エポキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。このR'としては、特に炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0011】一方R'のうちのハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基及び炭素数1~4のアルコキシル基としては、上記R'の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。このR'としては、特に水素原子及び炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0012】前記一般式(I)で表される2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールの好ましい例としては、2, 6-ジメチロール-p-クレゾール；2, 6-ジメチロール-4-エチルフェノール；2, 6-ジメチロール-4-イソブロビルフェノール；2, 6-ジメチロール-4-tert-ブチルフェノール；2, 6-ジメチロール-3, 4, 5-トリメチルフェノールなどを挙げることができが、これらの中では、入手の容易さなどの点から、2, 6-ジメチロール-p-クレゾール及び2, 6-ジメチロール-4-tert-ブチルフェノール特にが好適である。

【0013】この一般式(I)で表される2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールは、従来公知の方法により製造することができる。例えば水酸基に対して、2, 6-位が無置換のp-置換フェノールに、アルカリの存在下、ホルムアルデヒドを反応させることにより、2, 6-ジメチロール-p-置換フェノールを得ることがで

ロール-p-置換フェノールとしては、例えば一般式(I)

【0008】

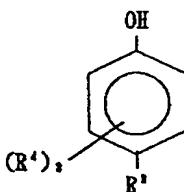
【化1】

... (I)

きる。一方、(B)成分の少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールとしては、例えば一般式(I I)

【0014】

【化2】



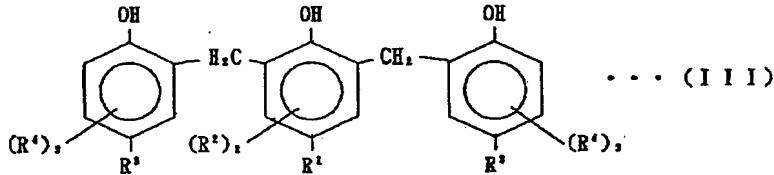
... (I I)

【0015】(式中、R'はハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシル基、R'は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシル基を示し、3つのR'は互いに同一でも、異なっていてもよい。)で表される化合物を挙げることができる。

【0016】上記一般式(I I)において、R'及びR'のうちのハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基及び炭素数1~4のアルコキシル基としては、前記一般式(I)におけるR'の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。該R'としては、特に炭素数1~4のアルキル基が好ましく、R'としては、特に水素原子及び炭素数1~4のアルキル基が好ましい。また、3つのR'の水酸基に対する置換位置は、1つのo-位と2つのp-位であり、o-位の1つは無置換であることが必要である。

【0017】前記一般式(I I)で表される少なくとも1つのo-位が無置換であるp-置換フェノールの例としては、p-クレゾール；4-エチルフェノール；4-イソブロビルフェノール；4-tert-ブチルフェノール；2, 4-キシレノール；3, 4-キシレノール；2-メチル-4-tert-ブチルフェノール；2, 4, 5-トリメチルフェノール；2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノールなどを挙げることができが、これらの中では、入手の容易さなどの点から、p-クレゾール、4-エチルフェノール、4-イソブロビルフェノール、4-tert-ブチルフェノール及び2, 4-キシレノールが好適である。本発明の組成物を製造するに

は、まず前記(A)成分及び(B)成分の中から、それぞれ適宜1種の化合物を選択し、それらを反応させたのち、精製して、純度が95%以上であり、かつ融点が200℃を超えるフェノール三核体を調製する。ここで、フェノール三核体の純度が95%以上ということは、単一のフェノール三核体が95%以上含まれることを意味し、その他のフェノール三核体が5%未満含まれていても差し支えない。次に、このような性状のフェノール三



【0019】(式中、R¹～R⁴は前記と同じである。)で表される構造を有する化合物である。混合するのに用いられるそれぞれのフェノール三核体の純度が95%未満では、得られる組成物は安定性が悪く、経時により変質し、黄変したりするおそれがある上、シャープな融点が得られにくく、感熱記録材料用顔色剤として適さないものになる。なお、純度95%以上で融点が200℃以下のフェノール三核体でも融点が150℃以上であれば、それ単独で感熱記録材料用顔色剤として使用しうることが考えられるので、これを組成物の調製に用いることは、本発明の意図するところではない。前記一般式(I I I)で表されるフェノール三核体の代表例としては、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-1-メチルフェノール(融点209～211℃程度)及び2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノール(融点230～232℃程度)を挙げることができる。

【0020】次に、本発明のフェノール系三核体組成物の製造方法について説明する。まず、原料及び反応生成物を溶解しと共に、反応に不活性な適当な有機溶剤中に、前記(A)成分の中から選ばれた一種の化合物と、その1モルに対し、前記(B)成分の中から選ばれた一種の化合物を、通常2モル以上、好ましくは2～20モルの割合で加え、均質に溶解したのち、酸触媒の存在下に、0～100℃程度、好ましくは20～80℃の範囲の温度において反応させる。反応終了後、反応液を中和し、冷却することで析出した結晶を取り出す。この粗結晶を公知の方法、例えば再結晶法などにより、精製して、純度が95%以上で、融点が200℃を超える白色結晶のフェノール三核体を製造する。

【0021】次に、このようにして得られたフェノール三核体の二種以上を、それぞれ所定の割合で用い、適当な有機溶剤に均質に溶解させたのち、冷却して結晶を析出させ、取り出すことにより、目的とする、融点が150～200℃の範囲にある白色結晶のフェノール系三核

核体の二種以上を、得られる組成物の融点が150～200℃の範囲になるよう混合し、均質なフェノール系三核体組成物を製造する。前記(A)成分と(B)成分とを反応させて得られたフェノール三核体は、一般式

(I I I)

【0018】

【化3】

... (I I I)

体組成物が得られる。このフェノール系三核体組成物は、白色性、耐水性、経時安定性に優れると共に、顔色剤としての高い発色能力を有し、しかも人体や環境に対する影響が少ない上、比較的安価に製造しうることから、感熱記録材料用顔色剤として極めて有用である。本発明のフェノール系三核体組成物は、上記の顔色剤としての用途以外に、エポキシ樹脂の原料やエポキシ樹脂の硬化剤、感光性材料の基剤、酸化防止剤などとしても有用である。本発明はまた、前記フェノール系三核体組成物からなる感熱記録材料用顔色剤をも提供するものである。

【0022】感熱記録材料において、本発明の顔色剤と組み合わせて使用される発色性化合物としては、特に制限はなく、従来感熱記録材料における発色性化合物として慣用されているものを用いることができる。具体的には、フルオラン系、トリアリールメタン系、スピロ系、ジフェニルメタン系、チアジン系、ラクタム系、フルオレン系化合物などが挙げられる。本発明の顔色剤を行い、感熱記録材料を作製する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、本発明の顔色剤、発色性化合物、増感剤、結合剤、充填剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、消泡剤などを含む感熱発色層形成用の水性塗工液を常法に従って調製し、紙、プラスチックシート、合成紙などの支持体上に、通常乾燥重量が1～20g/m²になるように塗工し、乾燥処理することにより、感熱発色層を形成し、感熱記録材料を作製する。また、必要に応じ、感熱発色層と支持体との間に中間層を設けたり、感熱発色層上にオーバーコート層を設けてもよい。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

(1) フェノール系三核体組成物の製造

50 フラスコに、2,6-ジメチロール-p-クレゾール1

6.8 g (1モル)、p-クレゾール162.0 g (15モル)及びメチルイソブチルケトン34.2 gを仕込み、均一に溶解させたのち、これに35重量%塩酸10.4 gをゆっくり添加し、40℃で24時間保持して反応させた。反応終了後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液40 gを添加して中和したのち、反応液を20℃に冷却し、粗結晶26.0 gを得た。この粗結晶をメチルイソブチルケトン78.0 gに溶解し、再度晶析させることにより、純度99.3%の2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノールの白色結晶(以下結晶Aと称す。)10.4 gを得た。このものの融点は211℃であった。

[0024]一方、フラスコに、2,6-ジメチロール-p-tert-ブチルフェノール21.0 g (1モル)、p-クレゾール162.0 g (15モル)及びメチルイソブチルケトン34.2 gを仕込み、均一に溶解させたのち、これに35重量%塩酸10.4 gをゆっくり添加し、40℃で24時間保持して反応させた。反応終了後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液40 gを添加して中和したのち、反応液を20℃に冷却し、粗結晶3.4 gを得た。この粗結晶をメチルイソブチルケトン78.0 gに溶解し、再度晶析させることにより、純度98.6%の2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-tert-ブチルフェノールの白色結晶(以下、結晶Bと称す。)20.4 gを得た。このものの融点は232℃であった。次に、前記の結晶A 9.5 gと結晶B 5 gとをアセトン300 gに溶解したのち、晶析させて白色結晶のフェノール系三核体組成物99.8 gを得た。このものの融点は189℃であった。

(2) 感熱記録材料用の顔色剤としての評価
上記(1)で得られたフェノール系三核体組成物を顔色剤として用い、常法により、発色剤、増感剤、無機顔料及びバインダーと共に基紙に塗工し、感熱記録紙を作製した。この感熱記録紙を、常法に従って200℃、20秒間の条件で発色させたところ、濃い黒色に発色した。この発色部について、色差計(ミノルタ社製「CT-210」)により、L a b表示のL値を測定したところ、L値は25.0であった。

[0025] 実施例2
実施例1で得られたのと同じ結晶A 99.7 gと結晶B 0.3 gとをアセトン300 gに溶解したのち、晶析させて白色結晶のフェノール系三核体組成物99.8 gを得た。

このものの融点は198℃であった。次に、このフェノール系三核体組成物を顔色剤として用い、実施例1と同様にして、感熱記録紙を作製し、発色させて発色部のL値を測定したところ、L値は24.3であった。

【0026】実施例3

実施例1で得られたのと同じ結晶A 7.0 gと結晶B 3.0 gとをアセトン300 gに溶解したのち、晶析させて白色結晶のフェノール系三核体組成物99.8 gを得た。このものの融点は196℃であった。次に、このフェノール系三核体組成物を顔色剤として用い、実施例1と同様にして、感熱記録紙を作製し、発色させて発色部のL値を測定したところ、L値は25.1であった。

【0027】比較例1

実施例1で得られたのと同じ結晶A 99.8 gと結晶B 0.2 gとをアセトン300 gに溶解したのち、晶析させて白色結晶のフェノール系三核体組成物99.8 gを得た。このものの融点は206℃であった。次に、このフェノール系三核体組成物を顔色剤として用い、実施例1と同様にして、感熱記録紙を作製し、発色を試みたが、溶融せず、黒色には発色しなかった。

比較例2

実施例1で得られたのと同じ結晶A 2.5 gと結晶B 7.5 gとをアセトン300 gに溶解したのち、晶析させて白色結晶のフェノール系三核体組成物99.8 gを得た。このものの融点は204℃であった。次に、このフェノール系三核体組成物を顔色剤として用い、実施例1と同様にして、感熱記録紙を作製し、発色を試みたが、溶融せず、黒色には発色しなかった。

【0028】参考例

30 顔色剤として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA、市販品、融点156℃)を用い実施例1と同様にして、感熱記録紙を作製し、発色させて発色部のL値を測定したところ、L値は25.3であった。

【発明の効果】本発明のフェノール系三核体組成物は、融点が150~200℃の範囲にあって、白色性、耐水性、経時安定性に優れると共に、顔色剤としての高い発色能力を有し、しかも人体や環境に対する影響が少ない上、比較的安価に製造しうることから、感熱記録材料用顔色剤として極めて有用である。また、エポキシ樹脂の原料や硬化剤、感光性材料の基剤、酸化防止剤などとしても有用である。

This Page Blank (uspto)